



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 14 290 A 1**

⑩ Int. Cl.⁷:
A 61 K 7/11
A 61 K 7/06
C 08 G 77/46

⑩ Aktenzeichen: 102 14 290.4
⑩ Anmeldetag: 28. 3. 2002
⑩ Offenlegungstag: 9. 10. 2003

⑪ Anmelder:
GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG, 40699 Erkrath,
DE

⑫ Erfinder:
Lange, Horst, Dr., 44879 Bochum, DE; Kropfgans,
Martin, Dr., 51519 Odenthal, DE; Wagner, Roland,
Dr., 53175 Bonn, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑩ Herstellung und Verwendung quartäre Polysiloxane enthaltender Formulierungen

⑩ Die Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einem Silikonquat in kosmetischen Formulierungen zur Behandlung keratinhaltiger Substrate wie z. B. Haare und Haut. Die Formulierungen umfassen Shampoos, Haarspülungen und Body Wash sowie sogenannte "Leave-in"-Produkte wie Lotionen, Gele, Pumpsprays und Aerosolsprays. Die kosmetischen Formulierungen bewirken Verbesserungen der Griffigkeit, Bauschigkeit und des Faserzolumens, Verringerung der Naß- und Trockenkämmbreite des Haars sowie Verbesserung des Glanzes von Haaren.

DE 102 14 290 A 1

DE 102 14 290 A 1

DE 102 14 290 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einem Silikonquat in kosmetischen Formulierungen zur Behandlung keratinhaltiger Substrate wie z. B. Haare und Haut. Speziell handelt es sich hierbei um Formulierungen zur Reinigung und Pflege von Haaren und Haut mit sogenannten Rinse-Off Produkten wie Shampoos, Haarspülungen und Body Wash sowie mit sogenannten Leave-in Produkten wie Lotionen, Gele, Pumpsprays und Aerosolsprays. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Anwendung einer kosmetischen Formulierung welche mindestens eines der quartären Silioxane "Silikonquats" enthält zur Verbesserung der Konditionierung von Haut und Haaren, zur Verringerung der Naß- und Trockenkämmkräfte des Haares, zur Volumensteigerung des Haares und zur Verbesserung des Glanzes von Haaren. Daneben können auch andere nicht keratinhaltige Fasern mit den diesen Formulierungen behandelt werden, um ein angenehmen Griff, eine bauschige, flauschige Beschaffenheit bzw. "fluffy feeling" zu erzeugen.

[0002] Es ist bekannt, daß polysiloxanbasierte Polyquats mit Vorteil in Haarpflegeformulierungen genutzt werden können (EP 282.720, US 6.240.929). Die Anwendung derartiger Verbindungen führt zu einem siliconischen weichen, glatten und flachen Griff. Generell erfolgt eine Hydrophobierung des Substrates.

[0003] Eine dazu verbesserte Hydrophilie des ausgerüsteten Substrates wird erreicht, wenn Alkylenoxidstrukturen in die Moleküle eingeführt werden.

[0004] Es sind hierzu verzweigte (US 5,602,224) und auch kammartige Strukturen synthetisiert worden (US 5,098,979, US 5,153,294, US 5,166,297).

[0005] Aus WO 02-10257 und WO 02-10259 sind zusätzlich hydrophile Siliconweichmacher bekannt, die zusätzlich Waschpermanenz aufweisen. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die über Alkylenoxideinheiten in der Hauptkette, in Seitenketten oder aber als Kettenstopper verfügen.

[0006] Es wurde gefunden, daß sich die Verbindungen gemäß WO 02-10257 und WO 02-10259 vorteilhaft für Formulierungen zur Behandlung keratinhaltiger Substrate wie z. B. Haare und Haut eignen.

[0007] Es wurde weiterhin überraschend gefunden, daß unter Verbindungen der in den WO 02-10257 und WO 02-10259 offenbarten Strukturtypen Verbindungen die neben einer ausgezeichneten Weichheit auf Fasern gleichzeitig eine herausragende deutliche Erhöhung des Volumens und der Kämmbarkeit – sowohl Naß- als auch Trockenkämmbarkeit – nach Applikation auf faserartigen Substraten bewirken.

[0008] Von besonderer Bedeutung für die Erhöhung des Volumens ist bei gegebenem Strukturtyp des Siliconquats das Verhältnis von Siloxanbogenlänge zur Länge des Alkylenoxidblocks.

[0009] Es wurde hierbei gefunden, daß Siloxanbögen von 15 bis 90 Diorganosiloxy-Einheiten, d. h. D_{15} bis D_{90} , in Kombination mit Alkylenoxidblöcken aus Ethylenoxid bzw. Propylenoxid-Einheiten EO/PO von 10 bis 100 besonders geeignet sind. Vorzugsweise beträgt die Länge des Siloxanbogens D_{25} bis D_{80} und die Länge des Alkylenoxidblocks EO bzw. PO 10 bis 50. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden Siloxanbögen des Kettenlängenbereiches D_{25} bis D_{50} mit Alkylenoxidblöcken EO/PO der Länge 10 bis 40 kombiniert.

[0010] Im Rahmen der verschiedenen durch WO 02-10257 und WO 02-10259 beschriebenen Verbindungstypen ist es möglich, daß die Alkylenoxideinheiten beidseitig in Nachbarschaft zum Siloxanblock, aber auch zwischen Quatstrukturen positioniert sind. Bei Positionierung beidseitig des Siloxanblocks ist zu beachten, daß die Summe der Längen der beiden Alkylenoxidblöcke zu betrachten ist.

[0011] Die vorstehend gemachten Aussagen zu den bevorzugten Kettenlängen der Siloxanbögen bzw. Alkylenoxideinheiten beziehen sich auf streng alternierende Blockstrukturen des Typs (A-B)_n bzw. Λ -B- Λ .

[0012] In statistisch verteilten Blockprodukten des Typs (-A-B-A-C-A-C-A-B- usw.) mit mehr als zwei wiederkehrenden Einheiten kann eine Einstellung der erfindungsgemäßen Verhältnisse von Siloxanblocklänge zu Alkylenoxidblocklänge auch dadurch erfolgen, daß einerseits quartäre Einheiten durch aminternierte Alkylenoxideinheiten, z. B. difunktionelle Jeffamine, partiell ersetzt werden. Andererseits ist es zu diesem Zweck auch möglich, Siloxaneinheiten partiell durch geeignet funktionalisierte Alkylenoxideinheiten zu ersetzen. Wesentlich hierbei ist, daß eine zu den oben beschriebenen absoluten Längen der Alkylenoxidblöcke äquivalente effektive Blocklänge durch Berücksichtigung der Einbaugrade eingehalten wird.

[0013] Gegenstand der Erfindung war es geeignete Formulierungen und Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die insbesondere die Nass- und Trocken-Kämmbarkeit sowie das Volumen und den Griff von Keratinhaltigen Fasern verbessern.

[0014] Diese Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine quartäre Polysiloxanverbindung, welche besteht aus:

a) mindestens einer Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:

-A-E-, -E-A-, -A-E-A'- und/oder -A'-E-A-

worin

A = -CH₂C(O)-, -CH₂CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂CH₂C(O)O-, -OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂CH₂- und/oder -OC(O)CH₂CH₂CH₂-

A' = -CH₂C(O)-, -CH₂CH₂C(O)-, -CH₂CH₂CH₂C(O)-, -C(O)CH₂-, -C(O)CH₂-, -C(O)CH₂CH₂- und/oder -C(O)CH₂CH₂CH₂-

E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r und/oder

-[OCH(CH₃)CH₂]_r-[OCH₂CH₂]_q-

DE 102 14 290 A 1

mit

q = 1 bis 200,

r = 0 bis 200,

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige $-\text{CH}_2-$ -Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen binden,
und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel

5

$-\text{A}-\text{E}-\text{R}^2$

10

worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und

$\text{R}^2 = \text{H}$, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch $-\text{O}-$ oder $-\text{C}(\text{O})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann,

b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält,
c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

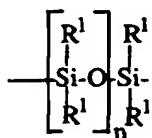
15

$-\text{K}-\text{S}-\text{K}-$,

mit

$\text{S} =$

20



25

worin $\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Fluoralkyl oder Aryl,

$n = 1$ bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

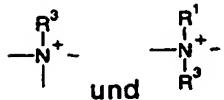
30

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NM}-$



35

$-\text{NR}^1-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$,



40

unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann,

worin

45

R^1 wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiwertigen Rest R^3 darstellt,

R^3 einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann, oder $-\text{A}-\text{E}-\text{R}^2$ darstellt, worin A, E und R^2 wie oben definiert ist,

50

wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt, die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

d) mindestens einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen.

55

[0015] In diesen Polysiloxanverbindungen ist vorzugsweise

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$,



60

$-\text{NR}^1-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann, worin R^1 wie oben definiert ist, und wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können.

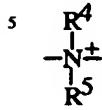
[0016] Es ist weiter bevorzugt daß die Polysiloxanverbindungen, worin der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, als Komponente b) ein Rest der allgemeinen Formel:

65

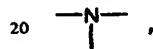
DE 102 14 290 A 1

-N¹-F-N¹-

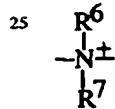
worin N¹ eine quartäre Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



10 ist, worin
 R⁴ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
 R⁵ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁶ oder einem vierwertigen Rest F darstellt, und die Reste R⁴ und R⁵ innerhalb der Gruppe -N¹-F-N¹- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,
 F = ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,



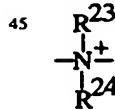
-C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Bezüge gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, ein Rest der allgemeinen Formel:



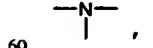
30 worin R⁶ = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem dreiwertigen Rest K darstellen kann,
 R⁷ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R², worin -A-E-R² die oben genannte Bedeutung aufweist,
 oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁶ oder zu einem dreiwertigen Rest K darstellt, und die Reste R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden voneinander sein können,
 oder ein Rest der Formel

40 -N⁵-F¹-N⁵-

ist, worin
 N⁵ eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



50 ist, worin
 R²³ Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
 R²⁴ Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R²³ darstellt, und die Reste R²³ und R²⁴ innerhalb der Gruppe -N⁵-F¹-N⁵- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,
 F¹ = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,



-C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann,
 und worin eine Mehrzahl der Gruppen N⁵ und F¹ jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können,
 enthält.

[0017] Es sind ebenfalls bevorzugt Polysiloxane der allgemeinen Formel (I),

65 -[B-N¹-F-N¹]_m- (I)

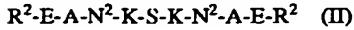
worin

DE 102 14 290 A 1

m = 2 bis 500,

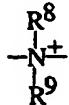
B = -A-E-K-S-K-E-A- und zusätzlich gegebenenfalls -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- ist, worin S, K, -A-E-, -E-A-, -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- und -N¹-F-N¹ wie oben definiert sind, und der Anteil der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Gruppe B so gewählt sein kann, dass die Masse von -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- 0 bis 90% der Masse des Polysiloxananteils S im Polymer beträgt. 5

[0018] Es sind weiterhin bevorzugt Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (II),



worin

S, K, -A-E-, -E-A- und R² die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und N² ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



10

15

ist, worin

R⁸ = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, 20

R⁹ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁸ oder zu einem dreiwertigen Rest K darstellt, und die Reste R⁸ und R⁹ innerhalb der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (II) gleich oder verschieden voneinander sein können. 25

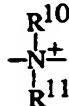
[0019] Bevorzugt sind weiterhin Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (III).



in der

S, K und m wie oben definiert sind,

N³ ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



30

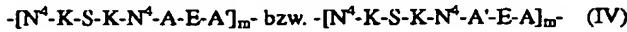
35

ist, worin

R¹⁰ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt, 40

R¹¹ = -A-E-R², worin -A-E-R² die oben genannte Bedeutung aufweist.

[0020] Bevorzugt sind auch Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (IV),



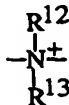
45

worin

m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, und

N⁴ ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel

50



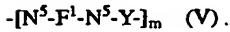
55

ist, worin

R¹² = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit OH substituiert sein kann,

R¹³ die Bedeutungen von R¹² aufweisen kann, oder eine Einfachbindung zu K oder R¹² darstellt, und die Reste R¹² und R¹³ gleich oder verschieden voneinander sein können. 60

[0021] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform stellen quartäre Polysiloxanverbindungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) dar



65

worin

Y eine Gruppe der Formel

DE 102 14 290 A 1

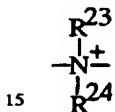
-K-S-K-

und

A-E-A'- bzw. -A'-E-A- ist,

5 worin m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, die Gruppen K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- innerhalb der Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) gleich oder verschieden voneinander sein können, und das molare Verhältnis der Gruppe -K-S-K- und der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) von
100 : 1 bis 1 : 100 ist,

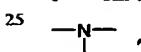
10 N⁵ eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



ist, worin

R²³ Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

20 R²⁴ Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R²³ darstellt, und die Reste R²³ und R²⁴ innerhalb der Gruppe -N⁵-F¹-N⁵- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,
F¹ = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,



-C(S)-,

-C(O)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann, worin E wie oben definiert ist,

30 und worin eine Mehrzahl von N⁵ und F¹ jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

[0022] Es wurde erfindungsgemäß spezifisch gefunden, dass die Aufgabe besonders gut von quartären Polysiloxanverbindungen gelöst wird, die enthalten:

a) mindestens eine Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:

35 -A-E-, -E-A-, -A-E-A' = und/oder -A'-E-A-

worin A = -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂CH₂C(O)O-, -OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂CH₂- und/oder -OC(O)CH₂CH₂CH₂-

40 A' = -CH₂C(O)-, -CH₂CH₂C(O)-, -CH₂CH₂CH₂C(O)-, -C(O)CH₂-, -C(O)CH₂-, -C(O)CH₂CH₂- und/oder -C(O)CH₂CH₂CH₂-
E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r- und/oder

45 -[OCH(CH₃)CH₂]_r-[OCH₂CH₂]_q-

mit

q = 1 bis 100,

50 r = 0 bis 99,

q + r = 10 bis 100

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige -CH₂-Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen binden,

55 und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel

-A-E-R²

worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen,

60 und R² = H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann,

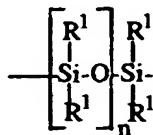
b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält,

c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

65

DE 102 14 290 A 1

-K-S-K-,



5

mit S =

worin $R^1 = C_1-C_{22}$ -Alkyl, C_1-C_{22} -Fluoralkyl oder Aryl,

$n = 14$ bis 89 , und wenn mehrere Gruppen S in der Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_2-C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,

15

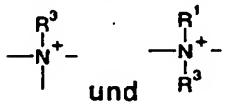
-



10

-NR¹-, -C(O)-, -C(S)-,

20



25

unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin

R^1 wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiwertigen Rest R^3 darstellt,

R^3 einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R² darstellt, worin A, E und R^2 wie oben definiert ist,

30

wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt, die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

d) mindestens einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen, zur gleichzeitigen Erhöhung des Volumens und der Kämmbarkeit faserartiger Substrate bei der textilen Erstausfärbung, der separaten Behandlung von Textilien nach dem Waschprozeß mit kationischen Weichmachern und der Behandlung von Haaren mit

35

Haarpflegeprodukten, wie Shampoos, Conditionern, Gelen, Pumpsprays und Aerosolsprays führen.

40

[0023] Für diese volumengebenden erfundsgemäßen Verbindungen sind bevorzugt

$n = 24$ bis 79 und ganz speziell 24 bis 49 ,

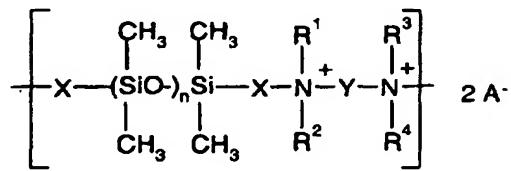
$q + r = 10$ bis 50 und ganz speziell 10 bis 40 ,

$q = 1$ bis 99 , bevorzugt 1 bis 70 , und besonders bevorzugt 1 bis 40 ,

$r = 0$ bis 100 , bevorzugt 0 bis 70 , besonders bevorzugt 0 bis 40 .

45

[0024] Eine weitere bevorzugte Gruppe Formulierungen enthält mindestens eine der linearen polyquaternären Polysiloxanpolymeren

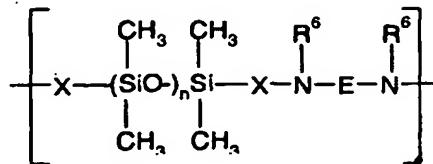


50

55

und

worin



60

65

X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, und die Gruppen X in den Wiederholungseinheiten gleich oder verschieden sein können.

DE 102 14 290 A 1

Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann,
 R¹, R², R³, und R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkenrestes sein können,

5 R⁶ = H oder ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der sauerstoffsubstituiert sein kann,

E = die Struktur -B-O-(EOx)v(POx)w-B-,

worin EOx eine Ethylenoxideinheit und POx eine Propylenoxideinheit ist, und

B = gradkettiges oder verzweigtes C2 bis C6 Alkylen,

v = 0 bis 200,

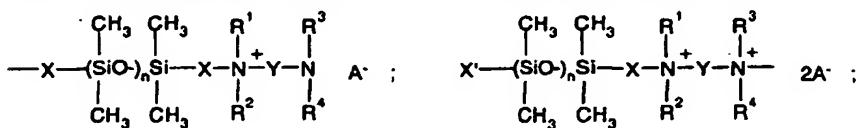
10 w = 0 bis 200

v + w ≥ 1 entspricht

n = 1 bis 1000, worin die n in den Wiederholungseinheiten gleich oder verschieden sein können und A⁻ ein anorganisches oder organisches Anion bedeutet.

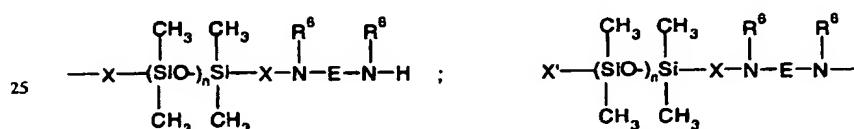
[0025] Vorzugsweise handelt es sich um lineare Polysiloxanpolymere mit den terminalen Gruppen

15



20

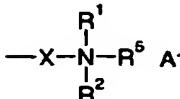
25



30

und/oder

35



worin X, R¹, R², R³, R⁴, R⁶, Y, E, A⁻ und n wie oben definiert sind,

X' ein Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Epoxygruppe oder eine mit Alkoholen,

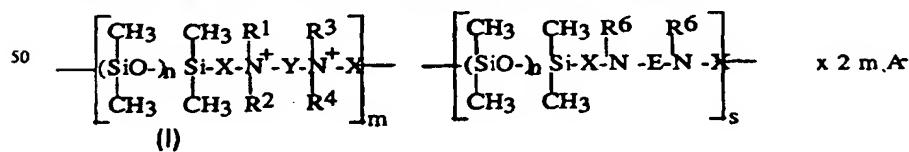
40 Wasser oder Aminen geöffnete Epoxygruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, und R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und

wobei die endständigen Gruppen X in den terminalen Gruppen jeweils an die endständigen Stickstoffatome der Wiederholungseinheiten und die endständigen Stickstoffatome in den terminalen Gruppen jeweils an die endständigen Gruppen X der Wiederholungseinheiten binden.

45

[0026] Ebenfalls bevorzugt sind cyclische polyquaternäre Polysiloxanpolymere der allgemeinen Formel (I) in Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine cyclische Polysiloxanverbindung, welche folgende Wiederholungseinheiten beinhaltet:

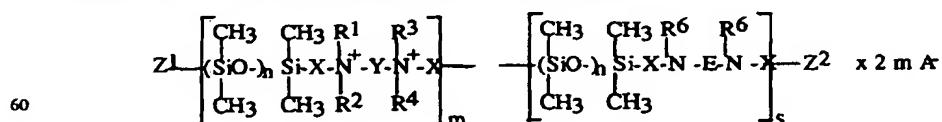
50



55

und/oder linearen Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

60



(II)

65

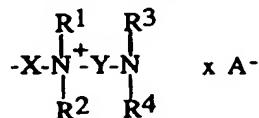
worin

X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,

DE 102 14 290 A 1

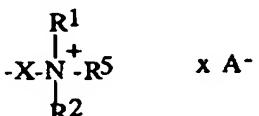
Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann
 Z¹ ein H, OH, ein Alkyl-, Epoxy- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

5



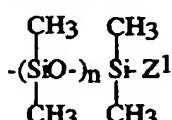
10

oder



15

R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten 20 oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können, hat, wobei R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, Z² die Gruppe



25

R⁶ H oder ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der sauerstoffsubstituiert sein kann, 30 E = die Struktur -B-(OCH₂CH₂)_v(OCH₂CH(CH₃))_w-O-B- mit

B = gradkettig oder verzweigt C₂ bis C₆ Alkylen,

v = 0 bis 200,

w = 0 bis 200,

v + w ≥ 1 entspricht

A⁻ ein anorganisches oder organisches Anion

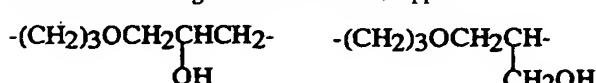
N = 1 bis 1000

m = ganze Zahl ≥ 1 und

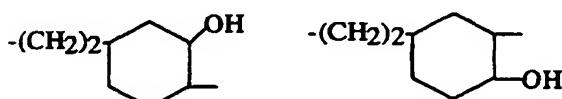
s = eine ganze Zahl ≥ 1 bedeuten.

[0027] Speziell bedeutet m/(m + s) × 100 = 0,1 bis 99,9%. 40

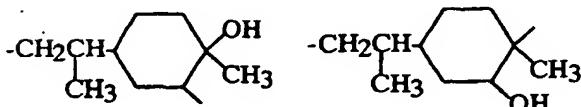
X bedeutet bevorzugt ein Rest aus der Gruppe



45



50



55

Y ein Rest -(CH₂)_o- mit o vorzugsweise von 2 bis 6, 60
 die Gruppen R¹, R², R³, R⁴ bevorzugt Methylreste,
 R⁶ bevorzugt Wasserstoff, -CH₂CH₂OH und -CH₃.

Das Strukturelement B wird vorzugsweise durch -CH₂CH₂- und -CH₂CH(CH₃)-Einheiten dargestellt.

[0028] Als Anionen A⁻ stehen vorzugsweise physiologisch vertretbare anorganische Reste aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, bzw. organische Reste, aus der Gruppe bestehend aus Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat, Oleat. 65

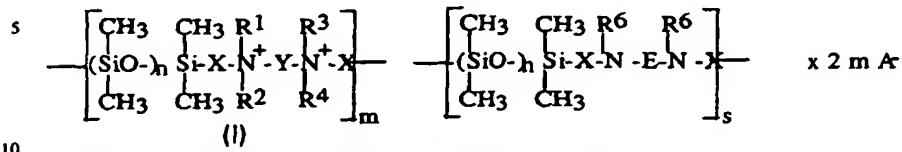
[0029] Die Verbindungen liegen vorzugsweise in protonierter Form als Aminsäze vor.

[0030] Eine andere spezielle Gruppe von polyquaternären Polysiloxanpolymeren beinhaltet cyclische Verbindungen

DE 102 14 290 A 1

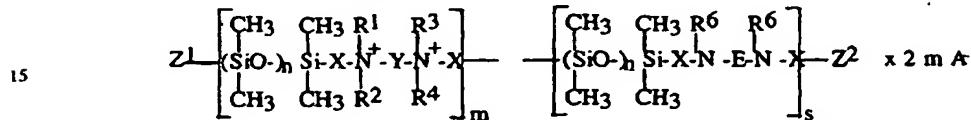
in Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine cyclische Polysiloxanverbindung, welche folgende Wiederholungseinheiten (I) bzw. (II) beinhaltet

(I) cyclische Verbindungen



10

und/oder linearen Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



20

(III)

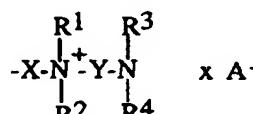
worin

X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,

25 Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann

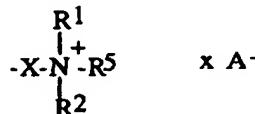
Z¹ ein H, OH, ein Alkyl-, Epoxy- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

30



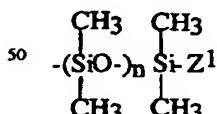
35

40 oder



45

hat, wobei R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, Z² die Gruppe



55

R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können, hat,

wobei R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

Z² die Gruppe

R⁶ H oder ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der sauerstoffsubstituiert sein kann,

E = die Struktur -B-(OCH₂CH₂)_v(OCH₂CH(CH₃)_w-O-B- mit

60 B = gradkettig oder verzweigt C₂ bis C₆ Alkylen,

v = 0 bis 200,

w = 0 bis 200,

v + w ≥ 10 entspricht

v + w_{effektiv} ≥ 10 bis 100 entspricht

65 A⁻ ein anorganisches oder organisches Anion

n = 9 bis 99

m = ganze Zahl ≥ 1 und

s = eine ganze Zahl ≥ 1 bedeuten.

DE 102 14 290 A 1

[0031] $v + w_{\text{effektiv}}$ ist hierbei die effektive Länge der Alkylenoxideinheit in einem nicht streng alternierenden Blockcopolymer unter Berücksichtigung der Häufigkeit des Einbaus. Wenn in einem erfundungsgemäßen Polymer mit einer Silikonkettenlänge $n = 50$ zusätzlich Alkylenoxidblöcke der Kettenlänge $v+w = 160$ mit einer Häufigkeit von 25% (Faktor 0.25) eingebaut werden, dann beträgt $v + w_{\text{effektiv}} = 40$. 10

[0032] Bevorzugt stehen in diesen volumengebenden Polysiloxanpolymeren für 5
 $n = 24$ bis 79, ganz speziell $n = 24$ bis 49,
 $v + w_{\text{effektiv}} = 10$ bis 50, ganz speziell $v + w_{\text{effektiv}} = 10$ bis 40,
 v 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 70, und besonders bevorzugt 0 bis 40,
 w 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 70, besonders bevorzugt 0 bis 40.

[0033] Die ausgewählten Reste führen gleichzeitig Erhöhung des Volumens und der Kämmbarkeit faserartiger Substrate bei der textilen Erstausrüstung, der separaten Behandlung von Textilien nach dem Waschprozeß mit kationischen Weichmachern und der Behandlung von Haaren mit Haarpflegeprodukten, wie Shampoos, Conditionern, Gelen, Pumpsprays und Aerosolsprays. 15

[0034] Die erfundungsgemäßen Formulierungen können in verschiedenen Darreichungsformen für die Faserbehandlung hergestellt werden. Bevorzugt werden die quartären Polysiloxanverbindungen als kosmetische Formulierungen zur Behandlung keratinhaltiger Substrate wie z. B. Haare und Haut als Reinsubstanz, alkoholische oder polyalkoholische Lösung oder als Emulsion eingearbeitet und zur Anwendung. Die Verwendung einer alkoholischen Lösung oder einer Emulsion ist vorteilhaft. Abhängig von den verwendeten Rohstoffen, Hilfsstoffen sowie des Mischverfahrens bei der Herstellung, werden klare, trübe und weiße Formulierungen erhalten. Bevorzugt mischt man die quartären Polysiloxane in alkoholische Lösungen oder Emulsionen. Die Lösung können unter Verwendung der in der chemischen Technik üblichen Rührer und Sicherheitsmaßnahmen im Umgang mit Lösemitteln erfolgen (Ullmann's Enzyklopädie). 20

[0035] Die Emulsionen erzeugt man mit den Standard Emulgiermaschinen aber auch z. B. mit einem Hochdruckstrahl-dispergator. In besonders ausgewählten Fällen können Mikroemulsionen bevorzugt sein. 25

[0036] Die quartären Polysiloxane können bei der Herstellung der selbst als Emulgator dienen bei Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern dienenden die mindestens eine quartäre Polysiloxanverbindung enthalten Mischungen. 30

[0037] Die Formulierungen umfassen hierbei sogenannte "Rinse-off" Produkte wie z. B. 2-in-1 Shampoos, Body Wash und Haarspülungen zur Nachbehandlung von Haar nach der Reinigung oder dem Färben oder der Vorbehandlung von Haar vor der Bleichung der Lockung oder Entkräuselung, sowie sogenannte "Leave-in" Produkte wie Haarkuren, Pflegescremes, Frisiercremes, Haargele, Haarstylingprodukte, Haarfestiger, Haarsprays, Pumpsprays, Fönwellmittel und Fönfestiger. Haare bedeutet alle keratinhaltigen Fasern, insbesondere aber menschliches Haar. 35

[0038] Bei den Inhaltsstoffen der Formulierungen unterscheidet man Silikone, Tenside und Hilfsstoffe. Jeder dieser Inhaltsstoffe kann entweder allein oder in Kombination mit weiteren Inhaltsstoffen verwendet werden und steht für zusätzliche Funktionen in den Formulierungen, die zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern dienen und mindestens eine quartäre Polysiloxanverbindung enthalten. 40

Silikone

[0039] Mit Silikonen sind cyclische, lineare und verzweigte Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von 0.65–60.000.000 mPas bei 25°C sowie deren Mischungen wie z. B. die Baysilone M Öle (M5 bis M 3.000.000) und SF 1214, SF 1236, SF 1276 und CF 1251 von GE Bayer Silicones, zu verstehen. 45

[0040] Ebenfalls geeignet sind feste Silikone, sogenannte MQ Harze, wie z. B. SR 1000 von GE Bayer Silicones und deren Lösungen in Lösungsmitteln wie den oben genannten Silikone und aliphatischen Lösungsmitteln wie z. B. Isododekan. 50

[0041] Ebenfalls geeignet sind organofunktionelle Silikone, wie Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Phenyl-, Fluoralkyl-, Aminoalkyl- und Polyether-modifizierte Silikone wie die Typen SF 1632, SF 1642, SF 1555, Baysilone CF 1301, Baysilone PK 20, FF 157, SF 1708, Baysilone OF 7747, SF 1188A, SF 1288 und SF 1388 von GE Bayer Silicones. 55

Tenside

[0042] Tenside als Inhaltstoffe kosmetischer Formulierungen werden beschrieben in A. Domsch: Die kosmetischen Präparate, Verlag für Chem. Industrie, 4. Auflage, 1992, im Kosmetikjahrbuch 1995, Verlag für chemische Industrie, 1995, und H. Stache, Tensidtaschenbuch, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, 1981. 60

Anionische Tenside

[0043] Exemplarisch jedoch nicht limitierend sind folgende anionische Tenside als Bestandteil der Formulierungen geeignet:
Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkarylsulfate, Olefinsulfonate, Alkylamidethersulfate, Acylsethionate, Acylglutamate, Alkyl-ether-carboxylate, Methyltauride und Tauride, Sarkoside, Sulfosuccinate, Eiweißfettsäurekondensate, Alkylphosphate und Alkyletherphosphate. Hierbei können die freien Säuren sowie deren Alkalimetall, Magnesium, Ammonium und Mono-, Di- und Triethanolaminsalze verwendet werden. 65

Die Alkyl und Acylgruppen enthalten typischerweise 8–18 C-Atome und können ungesättigt sein. Die Alkylethersulfate, Alkylamidethersulfate, Alkylethercarboxylate und Alkyletherphosphate können 1–10 Ethylenoxid- oder Propylenoxid- oder eine Kombination aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten enthalten. 70

DE 102 14 290 A 1

Amphotere Tenside

[0044] Exemplarisch jedoch nicht limitierend sind folgende amphotere Tenside als Bestandteil der Formulierungen geeignet:

5 Alkylbetalaine, Alkylamidobetaine, Sulfobetaine, Acetate und Diacetate, Imidazoline, Propionate und Alkylaminoxide. Die Alkyl- und Acylgruppen enthalten hierbei 8-19 C-Atome.

Nichtionische Tenside

10 [0045] Exemplarisch jedoch nicht limitierend sind folgende nichtionische Tenside als Bestandteil der Formulierungen geeignet:

Alkylethoxylate, Arylethoxylate, ethoxylierte Ester, Polyglykolamide, Polysorbate, Glycerinfettsäure-Ethoxylate, Alkylphenolpolyglycoether und Zuckertenside wie z. B. Alkylglycoside.

15 **Kationische Tenside**

[0046] Bei kationischen Tensiden wird unterschieden zwischen reinen kationischen Tensiden und kationischen Polymeren.

20 **Reine kationische Tenside**

[0047] Exemplarisch jedoch nicht limitierend sind folgende nichtionische Tenside als Bestandteil der Formulierungen geeignet:

25 Monoalkylquats, Dialkylquats, Trialkylquats, Tetraalkylquats, Benzylammoniumsalze, Pyridinsalze, Alkanolammoniumsalze, Imidazolinsalze, Oxazolinsalze, Thiazolinsalze, Salze von Aminoxiden, Sulfonsalze.

Kationische Polymere

30 [0048] Insbesondere für 2-in-1 Shampoos werden neben den reinen kationischen Tensiden auch kationisch modifizierte Polymere eingesetzt. Eine umfassende Beschreibung dieser Polymere liefern US 5,977,038 und WO 01-41720 A1. Bevorzugt sind hierbei kationische Polyacrylamide, kationische Eiweißderivate, Hydroxalkylcelluloseether und kationische Guar Derivate. Besonders bevorzugt sind kationische Guar Derivate mit dem CTFA Namen Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride. Diese Typen sind erhältlich unter den Handelsnamen Cosmedia Guar C 261 (Henkel), Diagum P 5070 (Diamalt), Jaguar C-Typen und Jaguar EXCEL von Rhodia.

35 **Hilfsstoffe**

40 [0049] Hilfsstoffe als Inhaltstoffe kosmetischer Formulierungen werden beschrieben in: A. Domsch, Die kosmetischen Präparate, Verlag für chem. Industrie, 4. Auflage, 1992 und in: Kosmetikjahrbuch 1995, Verlag für chemische Industrie, 1995.

45 [0050] Exemplarisch jedoch nicht limitierend sind folgende Hilfsstoffe als Bestandteil der Formulierungen geeignet: Anorganische und organische Säuren, Basen und Puffer, Salze, Alkohole wie z. B. Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Polyethyenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Glykolether und Glycerin, Verdicker, Stabilisatoren für Emulsionen wie z. B. Xanthan Gum, Rückfetter, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Entschäumer, Perlglanz und Trübungsmittel, Kollagenhydrolysat, Keratinhydrolysat, Seidenhydrolysat, Antischuppenwirkstoffe wie z. B. Zinkpyriton, Salicylsäure, Selendisulfid, Schwefel und Teerpräparate, polymere Emulgatoren, Vitamine, Farbstoffe, UV Filter, Bentonite, Parfumöle, Duftstoffe, Styling Polymere, Feuchtigkeitsspender, Pflanzenextrakte und weitere natürliche oder naturidentische Rohstoffe.

50 [0051] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Anwendung einer kosmetischen Formulierung, welche mindestens eines der Silikonquats enthält zur Verbesserung der Konditionierung von Haut und Haaren, zur Verringerung der Naß- und Trockenkämmkräfte des Haares sowie zur Volumensteigerung des Haares.

Beispiele

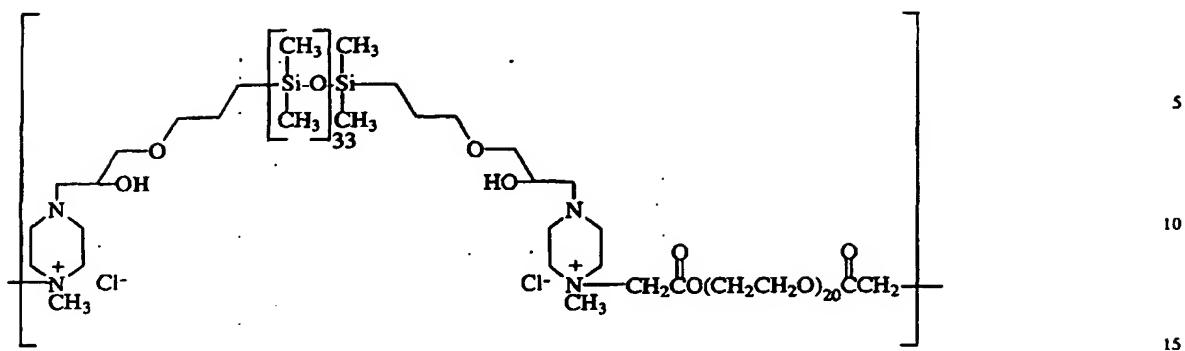
55 **Beispiel 1**

[0052] In Analogie zu Beispiel 8 der WO 02/10257 wird ein Polymer der Struktur

60

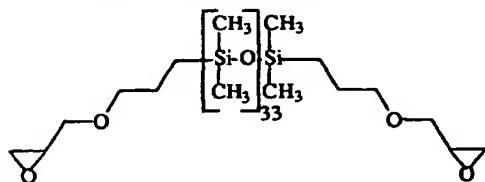
65

DE 102 14 290 A 1

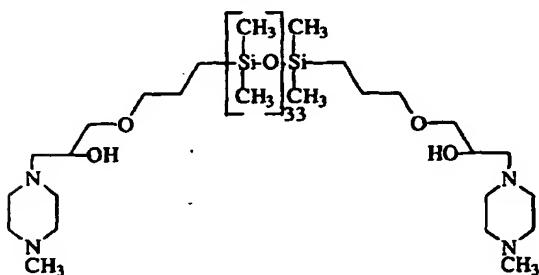


wie folgt synthetisiert.

1a) 211,1 g (0,15 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



und 15,2 g (0,15 mol) N-Methylpiperazin wurden in 225 ml i-Propanol gelöst und 4 Stunden auf 90°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel durch Destillation im Wasserstrahl- und abschließend Öl pumpen-vakuum entfernt. Es werden 217 g eines klaren, gelblichen Produktes der Struktur



erhalten.

¹³C-NMR

Substruktur	shift (ppm)	50
-CH(OH)-	66,07	
-CH(OH)-CH ₂ -N-	60,74	
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -	53,20	
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	55,10	55
CH ₃ -N=	45,87	

1b) 250 g (0,554 mol OH-Gruppen) eines Polyethylenglycols mit einem mittleren Molekulargewicht von 900 g/mol (ca. 20 Ethylenoxid-Einheiten) wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren wurden innerhalb 30 Minuten 68,8 g g (0,61 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 80°C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 60 Minuten auf 110°C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 110°C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 273 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit der mittleren Zusammensetzung



erhalten, welche nach mehreren Tagen kristallisiert.
1c) 75,4 g (25 · 10⁻³ mol) des a,w-Aminosiloxans gemäß Beispiel 1a) und 24,4 g (6,5 · 10⁻³ mol) des a,w-Chlores-

DE 102 14 290 A 1

sigäureesters gemäß Beispiel 1b) wurden unter Stickstoff in 300 ml i-Propanol gelöst und 11 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 40°C bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 99.2 g eines bernsteinfarbenen Wachs erhalten.

5 1d) 50 g der erfindungsgemäßen Verbindung wurde mit 29.7 g Renex 36 und 5.1 g Renex 30 (beide erhältlich von Uniquema) versetzt und bei 80°C gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 1.1 g Eisessig und 0.8 g Natriumacetat in 28.2 g Wasser unter Rühren bei 50°C zugetropft. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde eine klare, gelbe Mikroemulsion mit einer Viskosität bei 25°C von 200 mPas (Beispiel 1) erhalten. Die Emulsion war lagerstabil bei 50°C und mit Wasser verdünnbar im Verhältnis 100 Teile Wasser zu einem Teil Emulsion.

10

Beispiel 2

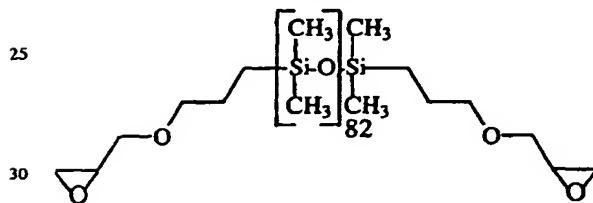
[0053] In einem 1 Liter Dreihalskolben werden 24 g Wasser und 4,18 g (0,048 mol tertiäre Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 3,8 g (0,012 mol primäre Aminogruppen) eines unter dem Handelsnamen Jeffamin® ED 600 erhältlichen Alkylenoxididerivates der Struktur



mit $a+b = 3.6$

20 bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 5 Minuten werden 12,0 g (0,03 mol) Dodecansäure in Form einer 50%igen Lösung in 2-Propanol und 1,8 g (0,03 mol) Essigsäure zugesetzt. Nach Erwärmung des Ansatzes auf 50°C werden innerhalb von 30 Minuten 194,1 g (0,06 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung

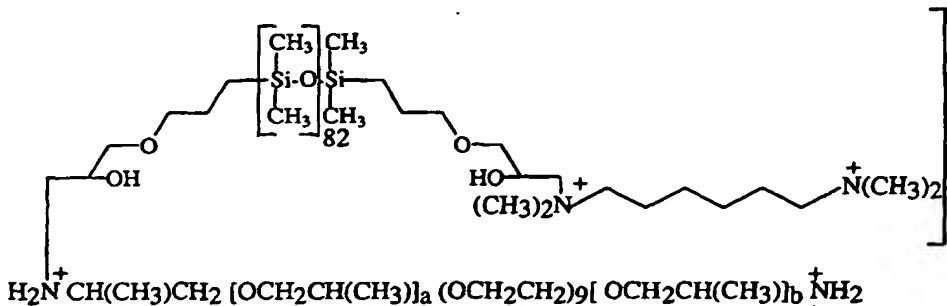
25



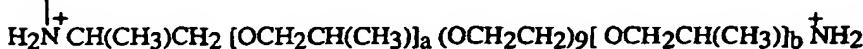
30

und 30 ml 2-Propanol zugetropft. Die gelbe, trübe Mischung wird für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Entfernung aller bis 100°C/2 mmHg in Vakuum flüchtigen Bestandteile werden 204 g eines farblosen, trüben Materials erhalten, welches folgende Strukturelemente enthält

35



40



45

50



55 2 CH₃COO⁻

a + b = 3.6

60

50 g der erfindungsgemäßen Verbindung wurde mit 29.7 g Renex 36 und 5.1 g Renex 30 (beide erhältlich von Uniquema) versetzt und bei 80°C gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 1.1 g Eisessig und 0.8 g Natriumacetat in 28.2 g Wasser unter Rühren bei 50°C zugetropft. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde eine klare, gelbe Mikroemulsion mit einer Viskosität bei 25°C von 5000 mPa · s erhalten. Die Emulsion war lagerstabil bei 50°C und mit Wasser verdünnbar im Verhältnis 100 Teile Wasser zu einem Teil Emulsion.

DE 102 14 290 A 1

Beispiel 3

[0054] In einem 250 ml Dreihalskolben werden 49.33 g 2-Propanol, 3.1 g Wasser und 0.53 g (6.12 mmol tertiäre Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin, 0.81 g (0.76 mmol primäre Aminogruppen) eines unter dem Handelsnamen Jeffamin® ED 2003 erhältlichen Alkylenoxiddervates der Struktur

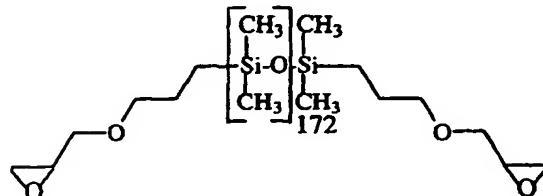
2



$$\text{mit } a+b = 6$$

0.1 g einer 45%igen wässrigen Trimethylaminlösung (0.76 mmol tertiäre Aminogruppen), 0.76 g (3.82 mmol) Dodecan-säure und 0.23 g (3.82 mmol) Essigsäure (3.82 mmol) bei Raumtemperatur vorgelegt. Nach Erwärmung auf 50°C werden innerhalb 15 Minuten 50 g (7.64 mmol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammenset-zung

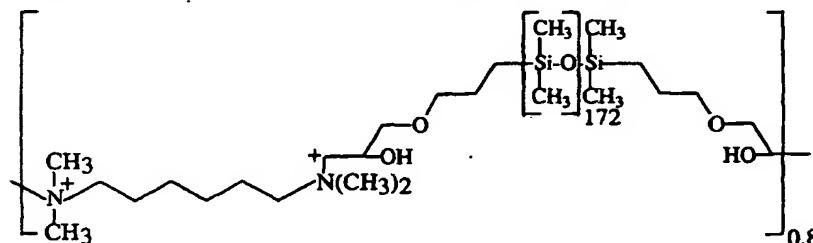
10



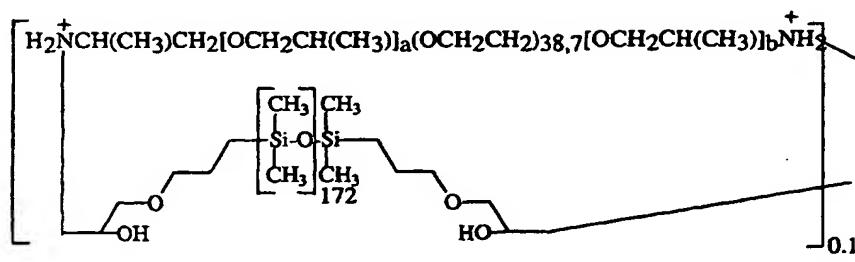
15

zugetropft. Die trübe Mischung wird für 9 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Es werden 101 g eines trüben, zweiphasigen Materials erhalten, welches ein Siliconpolymer mit folgenden Strukturelementen enthält

25

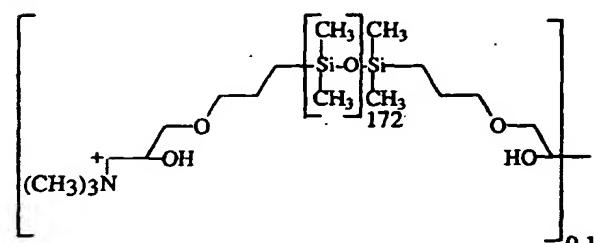


30



40

$$a + b = 6$$



66

$$1 \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$$

1 CH_3COO^-

65

50 g der erfindungsgemäßen Verbindung wurde mit 29.7 g Renex 36 und 5.1 g Renex 30 (beide erhältlich von Uni-

DE 102 14 290 A 1

quema) versetzt und bei 80°C gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 1.1 g Eisessig und 0.8 g Natriumacetat in 28.2 g Wasser unter Rühren bei 50°C zugetropft. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde eine klare, leicht gelbe Mikroemulsion mit einer Viskosität bei 25°C von 20000 mPas erhalten. Die Emulsion war lagerstabil bei 50°C und mit Wasser verdünnbar im Verhältnis 100 Teile Wasser zu einem Teil Emulsion.

5

Beispiel 4

Herstellung eines Shampoos

10

Tabelle 1

Herstellung der zu prüfenden Shampoos

	[in Gewichts %]	A	B	C	D	E
15	Ammonium Lauryl Sulfate (26%)	24	24	24	24	24
20	Ammonium Laureth Sulfate (28%)	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
25	Cocoamidopropyl Betaine (35%)	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43
30	Polyquaternium-10	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5
35	Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	-	-	-	0.2	-
40	Beispiel 2 (43.5% Silikon)	-	4.6	-	-	-
45	Beispiel 3 (43.5% Silikon)	-	-	4.6	4.6	-
50	ABIL Quat 3272 (50% Silikon)*					4
55	Wasser	49.77	45.17	45.17	45.17	45.77

40 * Nicht erfindungsgemäßes Silikonquat von Fa. Goldschmidt



45 [0055] Kämmkraftmessungen wurden mit einem Diastron Combing Force Analyzer durchgeführt. Hierzu wurden je untersuchtem Beispiel ein 5 g Haarbündel von ungefärbtem, natürlich braunem Europäischen Haar mit "Neutrogena" Shampoo vorgeswaschen und anschließend wurde die Naßkämmkraft [Kämmkraft (naß, Neutrogena)] für jedes Haarbündel gemessen. Dann wurden die Haarbündel mit 2 g der jeweiligen Testformulierung und ein Haarbündel mit "Neutrogena" als Referenz 30 Sekunden lang gewaschen, für 1 Minute mit fließendem Leitungswasser nachgewaschen. Daran anschließend wurde die Naßkämmkraft [Kämmkraft (naß, Probe) bzw. Kämmkraft (naß, Referenz)] gemessen. Nach 50 24stündiger Trocknung bei Raumtemperatur wurden dann die Trockenkämmkräfte gemessen. Hierbei wurde auch das mit "Neutrogena" gewaschene Haarbündel als Referenz getrocknet und gemessen um dessen Trockenkämmkraft [Kämmkraft (trocken, Referenz)] zu ermitteln.

[0056] Die Reduzierung der Naßkämmkräfte der untersuchten Beispiele wurde dann nach folgender Formel bezogen auf das jeweilige mit "Neutrogena" gewaschene Haarbündel berechnet:

55 Nasskämmkraftreduzierung, % = 1 - [Kämmkraft (naß, Probe)/Kämmkraft (naß, Neutrogena)]

[0057] Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 2 dargestellt.

60

65

DE 102 14 290 A 1

Tabelle 2

Beispiel	Nasskämmkraftreduzierung, [%]	
Neutrogena	0	5
A	-50.6	10
B	30.5	
C	68.5	15

[0058] Die Reduzierung der Trockenkämmkräfte der untersuchten Beispiele wurde dann nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Trockenkämmkraft} = 1 - \frac{\text{Kämmkraft (trocken, Beispiel)} * \text{Kämmkraft (naß, Neutrogena)}}{\text{Kämmkraft (trocken, Referenz)} * \text{Kämmkraft (naß, Referenz)}}$$

[0059] Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Beispiel	Nasskämmkraftreduzierung, %	
Neutrogena	0	25
A	50.2	30
C	53.5	
D	83.1	35

[0060] Zur Messung des Haarvolumens wurde der Diastron Combing Farce Analyzer mit einem Ringsystem mit einem Durchmesser von 16 mm zur Messung des Haarvolumens bestückt. Die trockenen Haarbündel wurden durch dieses Ringsystem hindurchgezogen und die hierzu benötigten Kräfte als Kraft (Beispiel) gemessen. Beispiel E wurde hierbei als Referenzformulierung verwendet und das relative Volumen der untersuchten Beispiel mit der für diese Referenz gemessenen Kraft (Referenz) wie folgt ermittelt:

$$\text{Relatives Volumen} = \text{Kraft (Beispiel)} / \text{Kraft (Referenz)}$$

[0061] Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Beispiel	Relatives Volumen	
B	1.3	50
C	2.9	
E	1	55

[0062] Die mit Formulierung A, C und D behandelten und getrockneten Haarbündel wurden darüber hinaus noch einem Panel bestehend aus 10 Personen zur Evaluierung des Gefühls, des Volumens und des Glanzes vorgelegt. Beim Gefühl bevorzugten 7 Testpersonen Formulierung D und 3 Formulierung C. Beim Volumen bevorzugten 8 Testpersonen Formulierung C, 1 Testperson Formulierung D und 1 Testperson Formulierung A. Bei der Evaluierung des Glanzes der vorgelegten Haarbündel bevorzugten 6 Probanden Formulierung C und 4 Probanden Formulierung D.

[0063] Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Einsatz der erfundungsgemäßen Silikonquats zu einer deutlich messbaren Reduzierung der Naß- und Trockenkämmkräfte führt. Darüber hinaus führt der Einsatz der erfundungsgemäßen Silikonquats zu einer messbaren Zunahme des Haarvolumens und des Glanzes. Die zusätzliche Verwendung eines kationischen Polymers wie Guar Hydroxypropyltrimonium Chlorid führt zu einer weiteren Verbesserung der Konditionierung des Haars.

DE 102 14 290 A 1

Beispiel 5

Herstellung einer Haarspülung

5

Gewichts-%

10

	A	B	C	D	E
Cetyl Alkohol	3	3	3	3	3
Ceteareth-20	3	3	3	3	3
Beispiel 1 (43.5% Silikon)	4.6	-	-	-	-
Beispiel 2 (43.5% Silikon)	-	4.6	-	-	-
Beispiel 3 (43.5% Silikon)	-	-	4.6	-	-
SME 253 (20% Silikon)*	-	-	-	10	-
ABIL Quat 3272 (50% Silikon)**	-	-	-	4	
Wasser	89.4	89.4	89.4	84	90

30

35 * 20% nichtionische Microemulsion eines aminofunktionellen Silikonöls (Amodimethicone.) mit einem Amingehalt von 0.8 Milliäquivalenten pro g.

** Nicht erfindungsgemäßes Silikonquat von Fa. Goldschmidt

40 R(CH₃)₂N-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂)₃-[Si(CH₃)₂O]_xSi(CH₃)₂-(CH₂)₃-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-N(CH₃)₂R

[0064] Die Formulierungen wurden hinsichtlich der Naß- und Trockenkämmkräfte sowie des Volumens wie in Beispiel 4 beschrieben untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

45

Tabelle 4

50

Beispiel	Naßkämmkraft-reduzierung, %	Trockenkämmkraft-reduzierung, %	Relatives Volumen
A	21.8	-	3
B	64.8	83.2	0.9
C	75.7	45.0	0.8
D	77.2	62.3	1
E	63.5	66.7	1.4

60

[0065] Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Silikonquats zu einer deutlich meßbaren Reduzierung der Naß- und Trockenkämmkräfte führt. Darüber hinaus führt der Einsatz der erfindungsgemäßen Silikonquats zu einer meßbaren Zunahme des Haarvolumens. Ein Vergleich der Haarbündel mit der mit "Neutrogena" gewaschenen Referenz aus Beispiel 4 zeigt ebenfalls eine Zunahme des Glanzes.

DE 102 14 290 A 1

Patentansprüche

1. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung, welche besteht aus:

a) mindestens eine Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:
- A-E-, -E-A-, -A-E-A- und/oder -A'-E-A-

worin

A = -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂CH₂C(O)O-, -OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂CH₂-
und/oder -OC(O)CH₂CH₂CH₂-

A' = -CH₂C(O)-, -CH₂CH₂C(O)-, -CH₂CH₂CH₂C(O)-, -C(O)CH₂-, -C(O)CH₂-, -C(O)CH₂CH₂- und/oder -
C(O)CH₂CH₂CH₂-

E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r- und/oder
-[OCH(CH₃)CH₂]_r[OCH₂CH₂]_q-

mit

q = 1 bis 200,

r 0 bis 200,

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige -CH₂-Gruppe der Gruppe E, und das
endständige Carbonyl-Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E je-
weils unter Ausbildung von Estergruppen binden,

und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel

-A-E-R²

worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen,

und

R² = H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)un-
terbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann,

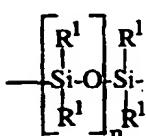
b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe
enthält,

c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

-K-S-K-,

mit

S =



worin

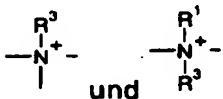
R¹ = C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

n = 1 bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder ver-
schieden sein können,

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoff-
rest, der durch -O-, -NH-



-NR¹-, -C(O)-, -C(S)-,



unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin

R¹ wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiwertigen Rest R³ darstellt,
R³ einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₂₀-Kohlenwasser-
stoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R²
darstellt, worin A, E und R² wie oben definiert ist,

wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können, und im Falle, dass K einen dreiwertigen
Rest darstellt, die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den vorstehend genannten organischen
Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

d) mindestens einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammonium-
gruppe(n) resultierenden Ladungen.

2. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Poly-
siloxanverbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise K = ein zweiwertiger oder drei-

DE 102 14 290 A 1

wertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,

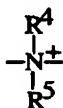


5 -NR¹-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R¹ wie oben definiert ist, und wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können.
 10 3. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, als Komponente b) ein Rest der allgemeinen Formel:



worin

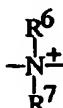
15 N¹ eine quartäre Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



20 ist, worin
 R⁴ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
 25 R⁵ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁴ oder einem vierwertigen Rest F darstellt, und die Reste R⁴ und R⁵ innerhalb der Gruppe -N¹-F-N¹- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,
 F = ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,



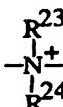
30 -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Beziehungen gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
 35 ein Rest der allgemeinen Formel:



40 worin R⁶ = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem dreiwertigen Rest K darstellen kann,
 45 R⁷ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R², worin -A-E-R² die oben genannte Bedeutung aufweist,
 oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁶ oder zu einem dreiwertigen Rest K darstellt,
 50 und die Reste R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden voneinander sein können,
 oder ein Rest der Formel
 -N⁵-F¹-N⁵-

ist, worin

55 N⁵ eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



60 ist, worin
 R²³ Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
 R²⁴ Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R²³ darstellt, und die Reste R²³ und R²⁴ innerhalb der Gruppe -N⁵-F¹-N⁵- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,
 F¹ = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-,

DE 102 14 290 A 1



-NH-, -C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E unterbrochen sein kann, und worin eine Mehrzahl der Gruppen N¹ und F¹ jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können, 5

enthält.

4. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt Polysiloxane der allgemeinen Formel (I), 10

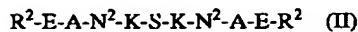


worin

m = 2 bis 500,

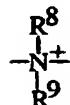
B = -A-E-K-S-K-E-A- und zusätzlich gegebenenfalls -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- ist, 15
worin S, K, -A-E-, -E-A-, -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- und -N¹-F-N¹ wie oben definiert sind, und
der Anteil der Gruppe -A-E-A' = bzw. -A'-E-A- in der Gruppe B so gewählt sein kann, dass die Masse von -A-E-A'-
bzw. -A'-E-A- 0 bis 90% der Masse des Polysiloxananteils S im Polymer beträgt, verwendet werden.

5. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (II), 20



worin

S, K, -A-E-, -E-A- und R² die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und
N² ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel

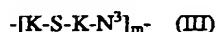


ist, worin

R⁸ = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, 35
der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

R⁹ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁸ oder zu einem dreiwertigen Rest K darstellt, und die Reste R⁸ und R⁹ innerhalb der Polysiloxanverbindung
der allgemeinen Formel (II) gleich oder verschieden voneinander sein können, verwendet werden. 40

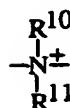
6. Formulierungen, zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (III), 45



in der

S, K und m wie oben definiert sind,

N³ ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel

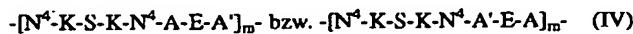


ist, worin

R¹⁰ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

R¹¹ = -A-E-R², worin -A-E-R² die oben genannte Bedeutung aufweist, verwendet werden. 60

7. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (IV), 65

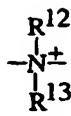


worin

m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, und

N⁴ ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel

DE 102 14 290 A 1

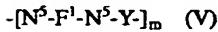


ist, worin

R^{12} = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

10 R^{13} die Bedeutungen von R^{12} aufweisen kann, oder eine Einfachbindung zu K oder R^{12} darstellt, und die Reste R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden voneinander sein können, verwendet werden.

8. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haare und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) dar

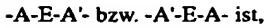


worin

20 Y eine Gruppe der Formel

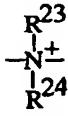


und



25 worin m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, die Gruppen K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- innerhalb der Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) gleich oder verschieden voneinander sein können, und das molare Verhältnis der Gruppe -K-S-K- und der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) von 100 : 1 bis 1 : 100 ist,

N^5 eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



35 ist, worin

R^{23} Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

R^{24} Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R^{23} darstellt, und die Reste R^{23} und R^{24} innerhalb der Gruppe - $\text{N}^5\text{-F}^1\text{-N}^5$ - sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

F^1 = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,



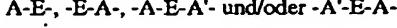
-C(O)-,

-C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann, worin E wie oben definiert ist,

50 und worin eine Mehrzahl von N^5 und F^1 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können, verwendet werden.

9. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 8, welche besteht aus:

a) mindestens einer Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:



55 worin

$\text{A} = -\text{CH}_2\text{C(O)O-}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O-}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O-}, -\text{OC(O)CH}_2\text{-}, -\text{OC(O)CH}_2\text{-}, -\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ und/oder $-\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

$\text{A}' = -\text{CH}_2\text{C(O)O-}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O-}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O-}, -\text{C(O)CH}_2\text{-}, -\text{C(O)CH}_2\text{-}, -\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ und/oder $-\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

60 E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q\text{-[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r\text{-}$ und/oder $-\text{[OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{]}_r\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_q\text{-}$

mit

$q = 1$ bis 100,

$r = 0$ bis 99,

$q + r = 10$ bis 100

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige $-\text{CH}_2$ -Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E je-

DE 102 14 290 A 1

weils unter Ausbildung von Estergruppen binden,
und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel
-A-E-R²

worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und
R² = H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann,

b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält,
c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

-K-S-K-,
mit S =



worin

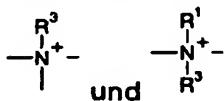
R¹ = C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

n = 14 bis 89, und wenn mehrere Gruppen S in der Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,



-NR¹-, -C(O)-, -C(S)-,



unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin

R¹ wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiwertigen Rest R³ darstellt,
R³ einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R² darstellt, worin A, E und R² wie oben definiert ist,

wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt, die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

d) mindestens einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierender Ladungen, zur gleichzeitigen Erhöhung des Volumens und der Kämmbarkeit faserartiger Substrate bei der textilen Erstausfärbung, der separaten Behandlung von Textilien nach dem Waschprozeß mit kationischen Weichmachern und der Behandlung von Haaren mit Haarpflegeprodukten, wie Shampoos, Conditionern, Gelen, Pumpsprays und Aerosolsprays.

10. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass für diese Verbindungen bevorzugt

n = 24 bis 79,

q + r = 10 bis 50,

q 1 bis 99,

r = 0 bis 100,

stehen.

11. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung, welche besteht aus:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

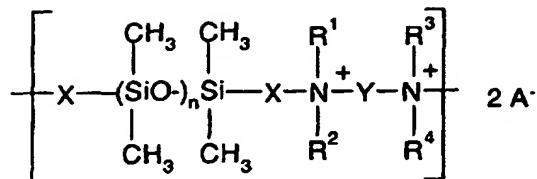
50

55

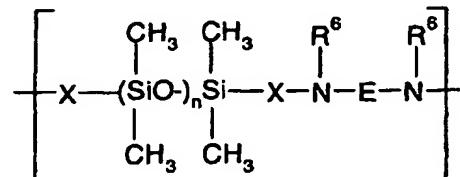
60

65

DE 102 14 290 A 1



10 und



20 worin

X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, und die Gruppen X in den Wiederholungseinheiten gleich oder verschieden sein können,

25 Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann,
R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können,

30 R⁶ = H oder ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der sauerstoffsubstituiert sein kann,
E = die Struktur -B-O-(EOx)v(POx)w-B-, worin EOx eine Ethylenoxideinheit und POx eine Propylenoxideinheit ist, und

B = gradkettiges oder verzweigtes C2 bis C6 Alkylen,

v = 0 bis 200,

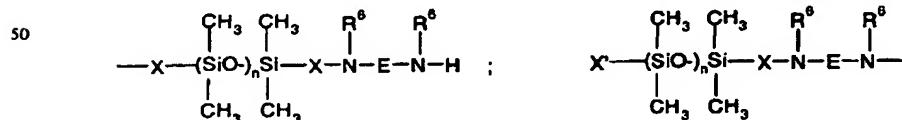
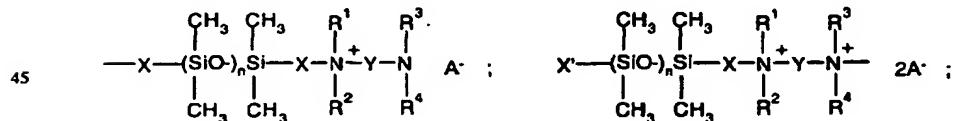
35 w = 0 bis 200

v+w ≥ 1 entspricht

n = 1 bis 1000, worin die n in den Wiederholungseinheiten gleich oder verschieden sein können und

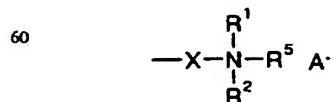
A⁻ ein anorganisches oder organisches Anion bedeutet.

40 12. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um lineare Polysiloxanpolymere mit den terminalen Gruppen



55

und/oder



worin X, R¹, R², R³, R⁴, R⁶, Y, E, A⁻ und n wie oben definiert sind,

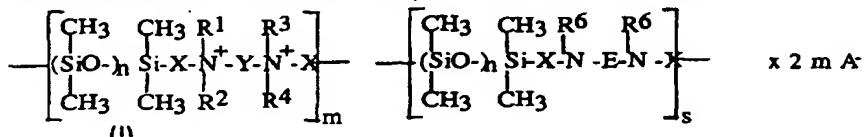
65 X' ein Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Epoxygruppe oder eine mit Alkoholen, Wasser oder Aminen geöffnete Epoxygruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, und

R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und

DE 102 14 290 A 1

wobei die endständigen Gruppen X in den terminalen Gruppen jeweils an die endständigen Stickstoffatome der Wiederholungseinheiten und die endständigen Stickstoffatome in den terminalen Gruppen jeweils an die endständigen Gruppen X der Wiederholungseinheiten binden, handelt.

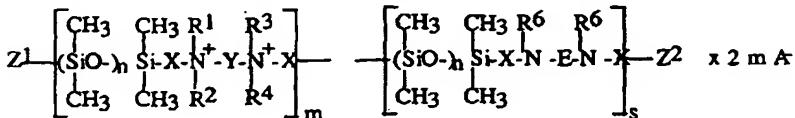
13. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine cyclische Polysiloxanverbindung, welche folgende Wiederholungseinheiten beinhaltet:



5

10

und/oder linearen Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



15

20

(II)

worin

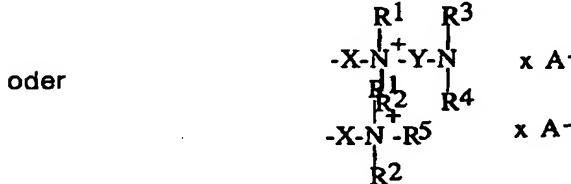
X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,

25

Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann

Z¹ ein H, OH, ein Alkyl-, Epoxy- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

30



35

R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können,

40

hat, wobei R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

Z² die Gruppe R⁶ H oder ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der sauerstoffsubstituiert sein kann,

E = die Struktur -B-(OCH₂CH₂)_v(OCH₂CH(CH₃))_w-O-B- mit

45

B = gradkettig oder verzweigt C₂ bis C₆ Alkylen,

v = 0 bis 200,

w = 0 bis 200,

v+w 1 ≥ entspricht

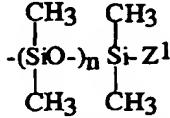
A⁻ ein anorganisches oder organisches Anion

50

N = 1 bis 1000

m = ganze Zahl ≥ 1 und

s = eine ganze Zahl ≥ 1 bedeuten.



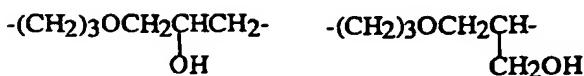
55

14. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß X bevorzugt ein Rest aus der Gruppe

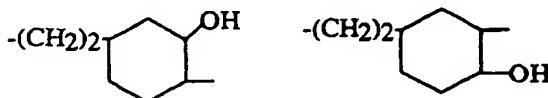
60

65

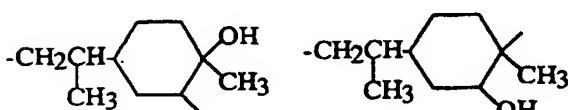
DE 102 14 290 A 1



5



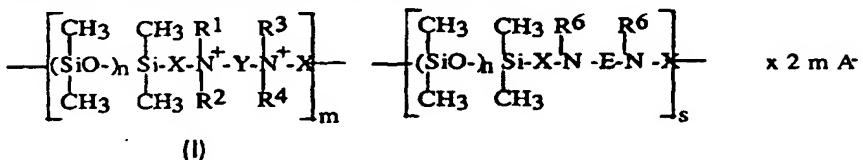
10



Y einen Rest $-(\text{CH}_2)_n-$, mit o vorzugsweise von 2 bis 6,
 R¹, R², R³, R⁴ bevorzugt Methylreste,
 R⁶ bevorzugt Wasserstoff, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und $-\text{CH}_3$,
 B vorzugsweise $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Einheiten, $m/(m+s) \times 100 = 0,1$ bis 99,9%,
 das Anion A⁻ vorzugsweise einen physiologisch vertretbaren anorganischen Rest aus der Gruppe bestehend aus
 Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, bzw. organischen Rest, aus der Gruppe bestehend aus Acetat, Propionat,
 Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat, Oleat, ist und die Verbindungen
 vorzugsweise in protonierter Form als Aminsalze vorliegen.
 15. Formulierungen gemäß Ansprüchen 11 bis 13, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung, welche be-
 steht aus:

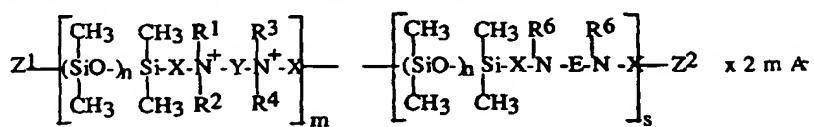
cyclischen Verbindungen mit den Wiederholungseinheiten (I)

30



und/oder linearen Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

40



45

(11)

wonin

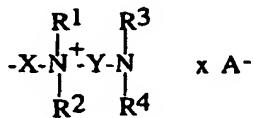
50

X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,
Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann
Z¹ ein H, OH, ein Alkyl-, Epoxy- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

60

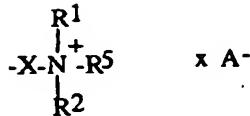
65

DE 102 14 290 A 1



5

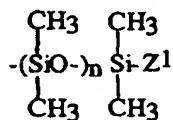
oder



10

15

hat, wobei R^5 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
 Z^2 die Gruppe



20

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste be-
deutnen oder jeweils die Reste R^1 und R^3 oder R^2 und R^4 Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein kön-
nen,

25

hat, wobei R^5 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
 Z^2 die Gruppe

30

R^6 H oder ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der sauerstoffsubstituiert sein kann,

E = die Struktur $-\text{B}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_w-\text{O}-\text{B}-$ mit

B = gradkettig oder verzweigt C_2 bis C_6 Alkylen,

$v = 0$ bis 200,

$w = 0$ bis 200,

$v + w \geq 10$ entspricht

35

$v + w_{\text{effektiv}} \geq 10$ bis 100 entspricht

A^- ein anorganisches oder organisches Anion

$n = 9$ bis 99

40

$m = \text{ganze Zahl} \geq 1$ und

$s = \text{eine ganze Zahl} \geq 1$ bedeuten.

16. Formulierungen zur Reinigung, Pflege von Haut, Haaren und textilen Fasern, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt

45

$n = 24$ bis 79, ganz speziell $n = 24$ bis 49,

$v+w_{\text{eff}} = 10$ bis 50, ganz speziell $v+w_{\text{effektiv}} = 10$ bis 40,

$v = 0$ bis 100

50

$w = 0$ bis 100 bedeuten.

17. Herstellung von Formulierungen gemäß Anspruch 1 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass die quartären Polysiloxane mit anderen Tensiden und Hilfsstoffen zu einer Emulsion vermischt werden.

55

18. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 17 zur Behandlung keratinhaltiger Substrate.

60

19. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Anspruch 18 bei der das keratinhaltige Substrat menschliches Haar ist.

20. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Anspruch 18 bei der das keratinhaltige Substrat menschliche Haut ist.

65

21. Verwendung von Formulierungen enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 18, zur Herstellung von sogenannten "Rinse-off" Produkten, wie z. B. 2-in-1 Shampoos, Body Wash und Haarspülungen zur Nachbehandlung von Haaren nach der Reinigung oder dem Färben oder der Vorbehandlung von Haaren vor der Bleichung der Lockung oder Entkräselung, sowie sogenannte "Leave-in" Produkte wie Haarkuren, Pflegecremes, Frisiercremes, Haargele, Haarstylingprodukte, Haarfestiger, Haarsprays, Pumpsprays, Fönwellmittel und Fönfestiger handelt.

70

22. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 20 zur Verbesserung der Naßkämmkräfte.

23. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 20 zur Verbesserung der Trockenkämmkräfte.

75

24. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 20 zur Erhöhung des Haarvolumens.

25. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 20 zur Erhöhung des Glanzes.

DE 102 14 290 A 1

26. Verwendung von Formulierungen, enthaltend mindestens eine Polysiloxanverbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 20 zur gleichzeitigen Verbesserung der Naßkämmkräfte und/oder Verbesserung der Trockenkämmkräfte und/oder der Erhöhung des Haarvolumens und/oder der Erhöhung des Glanzes.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65